

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-102125

(43) 公開日 平成5年(1993)4月23日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/312	A	8518-4M		
C 0 8 G 73/22	N T R	9285-4 J		
H 0 1 L 21/90	S	7353-4M		
23/29				
		8617-4M	H 0 1 L 23/30	D
審査請求 未請求 請求項の数4(全11頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-259521

(22) 出願日 平成3年(1991)10月8日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 湯佐 正己

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 武田 信司

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 宮寺 康夫

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

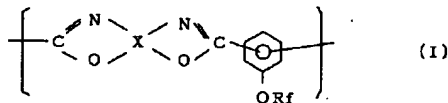
(54) 【発明の名称】 半導体装置並びに半導体の多層配線用層間絶縁膜及び／又は表面保護膜用組成物

(57) 【要約】

層間絶縁膜及び／又は表面保護膜を有する。

【構成】 下記化1〔一般式(1)〕で表わされる構成単位を含む含フツ素ポリベンゾオキサゾール、例えば、5-パーフルオロネニルオキシイソフタル酸ジクロライドと3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルの反応によって得られる樹脂を半導体の多層配線用層間絶縁膜及び／又は表面保護膜として用いてなる半導体装置。

【化1】



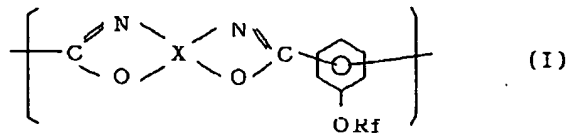
【ただし、一般式(1)中、Rfは-C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している】

【効果】 上記半導体装置は耐湿性に優れ、低誘電率の

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1〔一般式(1)〕

\*【化1】

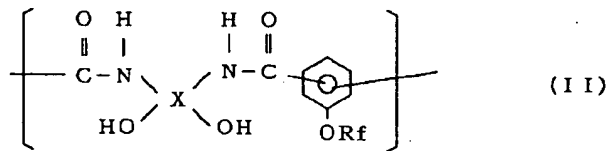


〔ただし、一般式(1)中、Rfは $-\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、2組のNとOはそれぞれ五員環を形成するようにX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオ※

※キサゾールを含有してなる樹脂膜を半導体の多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜として用いてなる半導体装置。

【請求項2】 化2〔一般式(II)〕

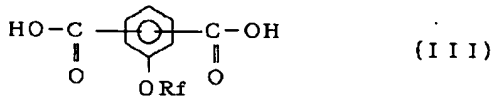
【化2】



〔ただし、一般式(II)中、Rfは $-\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよく、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、NHとOHはX内の芳香環に互いにオルト位に結合している〕で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリヒドロキシアミドを含有してなる半導体の多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜用組成物。

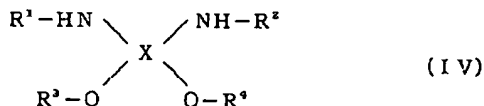
【請求項3】 化3〔一般式(III)〕

【化3】



〔ただし、〔一般式(III)〕中、Rfは $-\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$ (ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよい〕で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を含む酸成分及び化4〔一般式(IV)〕

【化4】



〔ただし、一般式(IV)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素又はトリアルキルシリル基を示し、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、 $-\text{NH}-\text{R}^1$ と $-\text{O}-\text{R}^3$ 及び $-\text{NH}-\text{R}^2$ と $-\text{O}-\text{R}^4$ はそれぞれ、X内の芳香族環にオルト位に結合している〕で表わされるビス(アミノフェノール)化合物を含むアミノフェノール成分を反応させることより得られる含フッ素ポリベンゾオキサゾール系樹脂を含有してなる半導体の

多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜用組成物。

【請求項4】 請求項3に記載の組成物を加熱乾燥させて得られる樹脂膜を半導体の多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜として用いてなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリベンゾオキサゾールを多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜として用いた半導体装置並びにそのための多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリイミド系樹脂が、化学気相成長法等で形成した二酸化シリコン等の無機絶縁膜と比べて高平坦性を有することから、多層配線構造を有する半導体素子の配線間の層間絶縁膜及び表面保護膜に広く用いられている。例えば、特開平1-278561号公報には、ポリイミドを用いた半導体装置が開示される。

【0003】 しかしながら、従来よく知られているポリイミドでは、電子機器の高い密度化、高性能化に伴い要求される耐湿性の向上、低誘電性を十分に満足させることができない。

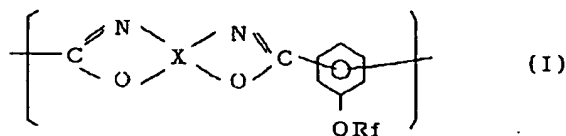
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決し、耐熱性とともな耐湿性に優れ、低誘電性である樹脂膜を半導体の多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜としてなる半導体装置並びに多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜用組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明における半導体装置は、化5〔一般式(I)〕

【化5】



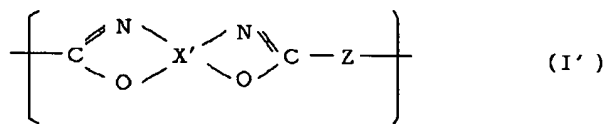
【ただし、一般式 (I) 中、Rf は  $-\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$  (ここで、n は 6 ~ 12 の整数である) を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよく、X は芳香環を含む四価の有機基を示し、2 組の N と O はそれぞれ五員環を形成するように X 内の芳香環に互いにオルト位に結合している】で表わされる構成単位を含む含フッ素ポリベンゾオキサゾールを含有してなる樹脂膜を半導体の多層配線用層間絶縁膜及び／又は表面保護膜として用いてなるもの\*

\*である。

【0006】一般式 (I) において、ベンゼン環に結合していてもよい置換基としては、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素、臭素等がある。

【0007】前記含フッ素ポリベンゾオキサゾールはさらに化6【一般式 (I')】

【化6】



【ただし、一般式 (I') 中、Z は、上記の一般式 (I) 中の、化7【一般式 (α)】

【化7】



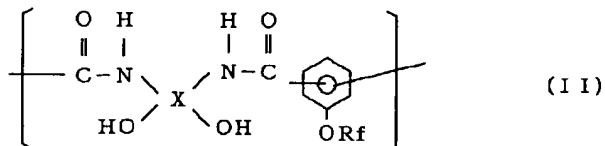
(α)

で示される基以外の二価の有機基であり、X' は芳香環を含む四価の有機基を示し、2 組の N と O はそれぞれ五員環を形成するように X' 内の芳香環に互いにオルト位に結合している】で表わされる構成単位を含んでもよい。

※【0008】含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、前記一般式 (I) で表わされる構成単位と前記一般式 (I') で表わされる構成単位を後者／前者がモル比で 0/100 ~ 95/5 になるように含むのが好ましく、特に 0/100 ~ 90/10 になるように含むのが好ましい。前記一般式 (I) で表わされる構成単位が少ない含フッ素ポリベンゾオキサゾールは、耐吸湿性が低下し、誘電率が高くなる傾向がある。

【0009】前記半導体装置のための多層配線用層間絶縁膜及び／又は表面保護膜用組成物は、化8【一般式 (II)】

※【化8】

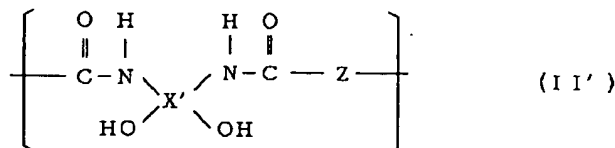


【ただし、一般式 (II) 中、Rf 及び X はそれぞれに一般式 (I) 同じであり、ベンゼン環の水素は低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲンで置換されていてもよく、NH と -OH は X 内の芳香環に互いにオルト位に結合している】で表わされる構成単位を含む含フッ素

★素ポリヒドロキシアミドを含有してなるものである。

【0010】上記含フッ素ポリヒドロキシアミドは、上記一般式 (II) で表わされる構成単位とともに化9【一般式 (II')】

【化9】



【ただし、一般式 (II') 中、Z 及び X' は、一般式 (I') に同じであり、2 組の NH と OH はそれぞれ

X' 内の芳香環に互いにオルト位に結合している】で表わされる構成単位を含んでもよい。この場合、一般

5

式(11)で表わされる構成単位を5~100モル%及び一般式(11')で表わされる構成単位を95~0モル%含むようにするのが好ましい。

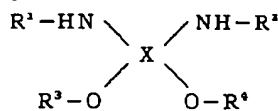
【0011】前記半導体装置のための多層配線用層間絶\*



(111)

【ただし、一般式(111)中、Rfは-C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(ここで、nは6~12の整数である)を示し、ベンゼン環の水素は置換されていてもよい】で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を含む酸成分及び化11【一般式(IV)】

【化11】



(IV)

【ただし、一般式(IV)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素又はトリアルキルシリル基を示し、Xは芳香環を含む四価の有機基を示し、-NH-R<sup>1</sup>と-O-R<sup>3</sup>及び-NH-R<sup>2</sup>と-O-R<sup>4</sup>はそれぞれ、X内の芳香族環にオルト位に結合している】で表わされるビス(アミノフェノール)化合物を含むアミノフェノール成分を反応させることより得られる含フッ素ポリベンゾオキサゾール系樹脂を含有してなるものである。

【0012】この方法は、一般式(111)で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を酸成分とし、一般式(IV)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物をその反応の相手(アミノフェノール成分)とし、これらを縮合又は縮合・閉環反応させるものであり、酸成分としては、上記芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体以外に上記アミノフェノール成分と反応性のジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を併用してもよい。

【0013】一般式(111)で表わされるジカルボン化合物としては、5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロネニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロネニルオキシ)テレフタル酸、4-メチル-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、2,4,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-クロロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-ブロモ-5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸、4-メチル-5-(パーフルオロネニルオキシ)フタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)フタル酸、3,4,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)フタ

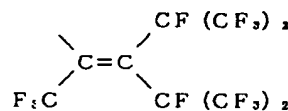
\* 縁膜及び/又は表面保護膜用組成物は、化10【一般式(111)】

【化10】

ル酸、4-クロロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)フタル酸、4-ブロモ-5-(パーフルオロネニルオキシ)フタル酸、2-メチル-5-(パーフルオロネニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロネニルオキシ)テレフタル酸、2,3,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)テレフタル酸、2-クロロ-5-(パーフルオロネニルオキシ)テレフタル酸、2-ブロモ-5-(パーフルオロネニルオキシ)テレフタル酸、5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-(パーフルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、2-(パーフルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、2,4,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)イソフタル酸、4-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、3,4,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、4-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、4-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)フタル酸、2-メチル-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、4-メトキシ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、2,3,6-トリフルオロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、2-クロロ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸、2-ブロモ-5-(パーフルオロヘキセニルオキシ)テレフタル酸等がある。

【0014】パーフルオロネニル基としては、例えば、化12【式(A)】

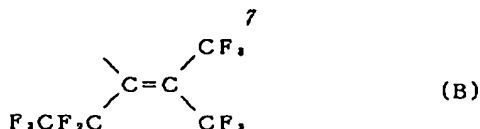
【化12】



(A)

の基があり、パーフルオロヘキセニル基としては、例えば化13【式(B)】

【化13】

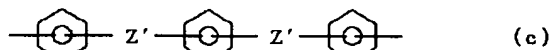


の基がある。

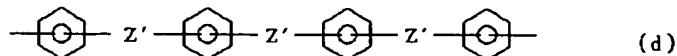
【0015】一般式(111)で表わされる芳香族ジカルボン酸のうちパーフルオロアルケニルオキシソフタル酸は、例えば、特開昭60-51146号公報に記載されているp-パーフルオロアルケニルオキシ安息香酸の製造法に準拠して調製することができる。例えば、5-ヒドロキシソフタル酸とヘキサフルオロプロペン二量体もしくは三量体を過剰のアミンの存在下で反応させることによつて製造することができ、他のものもこれと同様に対応するジカルボン酸とパーフルオロアルケンを使用して製造することができる。

【0016】また、前記一般式(111)で表わされる芳香族ジカルボン酸は、例えば、特開昭50-121243号公報に記載の方法に準じて、ヒドロキシジカルボキシベンゼンのジフェニルエステル、ジベンジルエステル等のエステルとフルオロプロペン3量体、テトラフルオロエチレン5量体等のフルオロアルケンのオリゴマーをプロトン受容体の存在下、非プロトン性有機溶媒中、室温附近又はそれ以下で塩基触媒の存在下に反応させた後、反応生成物を単離し、該反応生成物を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性化合物の存在下、加水分解し、さらに適宜塩酸等の酸で処理することにより製造することができる。上記反応生成物及び最終生成物は、適宜、洗浄、再結晶等の手段で精製される。

【0017】前記一般式(111)で表わされる芳香族ジカルボン酸のアミド形成性誘導体とは、前記一般式(1V)で表わされるビス(アミノフェノール)と反応してアミド結合を形成し得る誘導体であり、上記芳香族ジカルボン酸のジクロライド、ジプロマイド等の酸ハロゲン化物、該酸のジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステル等がある。



(ここで、Z'は前記と同様のものを示し、2個のZ'は同一でも異なつていてもよい)で表わされる基又は化※



(ここで、Z'は前記と同様のものを示し、3個のZ'は同一でも異なつていてもよい)で表わされる基などがあり、これらの基は、適宜、低級アルキル基、低級アルコキシ基、塩素、臭素、フッ素等のハロゲンなどで置換されていてもよい。これらの基は、一般式(1')及び一般式(11')のZでもある。

【0022】一般式(111')で表される芳香族ジカルボン酸の例としては、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン

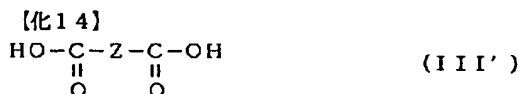
(5)

8

\*【0018】上記ジクロライドは、例えば、前記一般式(111)で表わされる芳香族ジカルボン酸に塩化チオニルを反応させることによつて高収率で得ることができる。

【0019】上記ジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステルは、酸の存在下、それぞれメタノール、エタノール等のアルコールを前記一般式(111)で表わされる芳香族ジカルボン酸に反応させることにより、得ることができる。

【0020】前記一般式(111)で表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体と併用してもよいジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体としては、化14〔一般式(111')〕



〔ただし、式中、Zは化5中の化7で示されるものと同一である〕で表わされるジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体があり、化12中のZが、芳香環を含む2価の有機基であるジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体が、得られる重合体の耐熱性の点で好ましい。

【0021】芳香環を含む2価の有機基としては、化15〔一般式(a)〕



で表わされる基、化16〔一般式(b)〕

【化16】



〔ここで、Z'は、結合、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-C(=O)-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-等を示す〕で表わされる基、化17〔一般式(c)〕

【化17】

※18〔一般式(d)〕

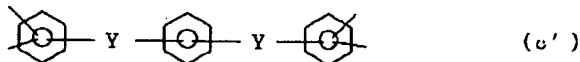
【化18】

酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3,3'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3,4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシルジフェニルエーテル、3,3'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3,4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、4,4'-ジカルボキシルジフェニルメタン、3,3'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、3,4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメ

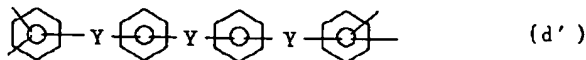
タン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルスルフィド、3, 3'-ジカルボキシルジフェニルケトン、3, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、4, 4'-ジカルボキシルジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-カルボキシルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシルジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビス安息香酸、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジカルボン酸がある。

【0023】前記一般式(I I I')で表わされるジカルボン酸のアミド形成性誘導体としては、該ジカルボン酸のジクロライド、ジプロマイド等の酸ハロゲン化物、該ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステル等がある。

【0024】前記酸成分としては、一般式(I I I)で\*



〔ただし、式中、Yは一般式(b')に同じであり、2個のYは同一でも異なつていてもよい〕で表わされる基※



〔ただし、式中、Yは一般式(b')に同じであり、3 50 個のYは同一でも異なつていてもよい〕で表わされる基

\*表わされる芳香族ジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体を酸成分中、5~100モル%、特に10~100モル%使用するのが好ましい。

【0025】一般式(I V)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物のうちR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>がトリアルキルシリル基で表わされるトリアルキルシリル化ジアミンは、マクロモレキュールズ(Macromolecules)第21巻2305頁(1988年)以下に示されるような3, 3'-ビス(トリメチルシリルアミノ)-4, 4'-ビス(トリメチルシリルアミノ)ピフェニルの製造法に準拠して調整することができる。例えば、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシピフェニルのテトラヒドロフラン溶液中でトリエチルアミンの存在下、トリアルキルシリルクロライドを反応させて、3, 3'-ビス(トリアルキルシリルアミノ)-4, 4'-ビス(トリアルキルシリルアミノ)ピフェニルを得ることができる。

【0026】一般式(I V)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物としては、より高分子量のベンゾオキサゾール系重合体を得るためには、少なくともR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がトリアルキルシリル基であるものが好ましい。トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基等がある。

【0027】一般式(I V)中のXとしては、例えば化19〔一般式(a')〕

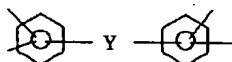
〔化19〕



(a')

30 で表わされる基、化20〔一般式(b')〕

〔化20〕



(b')

〔ただし、式中、Yは結合、-O-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, -C-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-又は-Rf'- (ORf')-, (ここでRf'は2価のフルオロカーボンを示し、nは1~5の整数であり、複数個のRf'は同一でも異なつていてもよい)〕で表わされる基、化21〔一般式(c')〕

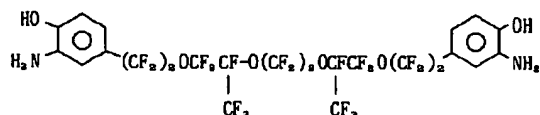
〔化21〕

※又は化22〔一般式(d')〕

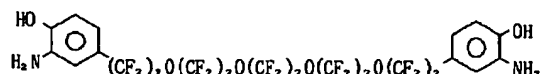
〔化22〕

等があり、これらの基中のベンゼン環が適宜、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲンなどで置換されていてもよい。これらの基は、一般式(1)のX及び一般式(1')のX'でもある。

【0028】一般式(1V)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物としては、3,4-ジアミノ-1,5-ベンゼンジオール、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタ\*



【化26】

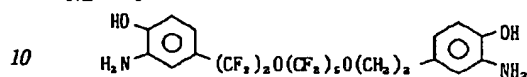


【0029】前記酸成分とアミノフェノール成分を適当な温度で反応させることにより含フッ素ポリベンゾオキサゾール及び含フッ素ポリヒドロキシアミド(ヒドロキシル基が前記したようにトリアルキルシリル化されているものを含む。以下同じ)を製造することができる。この反応に際し、適当な条件を選定することにより、閉環の度合を適宜調整することができる。例えば、前記酸成分と前記アミノフェノール成分を溶融させて(好ましくは200℃以上の温度で)、無溶媒で反応させる方法、前記酸成分と前記アミノフェノール成分を有機溶媒中又はポリリン酸中、150℃以上で反応させる方法によりほとんど又は完全に閉環したポリベンゾオキサゾールを製造することができ、前記酸成分(時にジハライド)と前記アミノフェノール成分を有機溶媒中、80℃以下、特に50℃以下で反応させることにより、ポリベンゾオキサゾールの前駆体であつてほとんど又は全く閉環していないポリヒドロキシアミドを製造することができる。

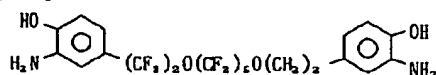
【0030】また、ポリベンゾオキサゾール前駆体[上記ポリヒドロキシアミド又は閉環が部分的に進行したポリヒドロキシアミド]は、さらに100℃以上、特に150℃以上で必要に応じ無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド等の閉環剤、さらに必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を添加して、化

\*ン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ジフルオロメタン、下記化23、化24、化25、化26等及びこれらのトリアルキルシリル化物がある。

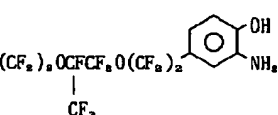
【化23】



【化24】



【化25】



学閉環させ(閉環剤及び閉環触媒は、それぞれ酸成分1モルに対して1~8モルの範囲内で使用するのが好ましい)、閉環がほとんど又は完全に完結したポリベンゾオキサゾールを製造することができる。これらの反応は、有機溶剤の存在下で行うことが好ましい。

【0031】上記において使用できる有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、m-クレゾール、クロルベンゼンなどの有機極性溶媒があり、互いに相溶すれば2種類以上を混合して用いても良い。また、これらの有機極性溶媒とともに、トルエン、キシレン、セロソルブアセテート、メチルセロソルブなどの汎用溶媒をポリベンゾオキサゾール又はその前駆体の溶解性を低下させない範囲で併用することができる。

【0032】上記した反応のいずれにおいても、酸成分としてジハライドを使用する場合、反応を適宜ハロゲン化水素トラップ剤の存在下に行なうことができる。ハロゲン化水素トラップ剤としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン等の三級アミンがある。

【0033】前記酸成分とビス(アミノフェノール)成分の反応は等モル又はほぼ等モルで行なうのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。

【0034】以上の反応において、一般式(1V)で表

わされるビス(アミノフェノール)化合物の基-NH-R<sup>1</sup>又は基-NH-R<sup>2</sup>は、基-O-R<sup>3</sup>又は基-O-R<sup>4</sup>に優先して反応する。

【0035】また、一般式(IV)で表わされるビス(アミノフェノール)化合物として、式中のR<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>がトリアルキルシリル基であるものを用い、含フツ素ポリベンゾオキサゾールの前駆体を前記した方法で生成させた場合、得られる重合体は化9中、OH基の少なくとも一方がトリアルキルシリル基である構成単位を含むが、この重合体は、反応液をそのまま又は単離してメタノール又は水に添加することにより、トリアルキルシリル基をOH基に転換することができる。

【0036】前記の含フツ素ポリベンゾオキサゾール、含フツ素ポリヒドロキシアミド等のポリベンゾオキサゾール系樹脂は、それぞれ、ジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解するものは、該溶媒に0.1g/dlの濃度で溶解し、30℃で測定した還元粘度が0.01dl/g以上、特に0.3dl/g以上のものが好ましい。前記ポリヒドロキシアミドは、DMAcに溶解する。

【0037】本発明における半導体装置は、上記のポリベンゾオキサゾール系樹脂膜を多層配線用層間絶縁膜及び/又は表面保護膜として用いてなるものである。この半導体装置の製造工程の一例を以下に説明する。

【0038】図1は、多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図1において、回路素子を有するS1基板、ガラス板、金属板などの半導体基板1は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上に第1導体層3が形成されている。該半導体基板上に前述したポリヒドロキシアミド等のポリベンゾオキサゾール系樹脂がスピナー法などで塗布され、熱処理により溶媒の除去及びポリヒドロキシアミド等のポリベンゾオキサゾールの前駆体の場合は脱水閉環が行われ、層間絶縁膜4としてのポリベンゾオキサゾールの樹脂膜が形成される(工程(a))。

【0039】次に環化ゴム系又はフェノールノボラック系の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜4上にスピナー法によって形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜4が露出するように窓6Aが設けられる(工程(b))。

【0040】該窓6Aの層間絶縁膜4は、ヒドラジン、ヒドラジンとポリアミンの混合液、水酸化テトラメチルアンモニウム溶液等の有機アルカリ溶液を食刻液とした化学的エッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bがかけられる。次いで窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく感光樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光樹脂層5が完全に除去される(工程(c))。

【0041】さらに公知の金属膜形成法及び写真食刻技術を用いて第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電氣的接続が完全に行われる(工程(d))。3層以上

の多層配線構造体を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成する。すなわち導体層の上に絶縁層となる層間絶縁膜を形成する工程(a)、この被膜の所定の場所を選択的に除去し窓を開口して下部に存する導体層を露出させる工程(b)、(c)、及び上記被膜上に延在し、下部に存する導体層の所定部分と接続された上部の導体を形成する工程(d)を繰り返すことになる。

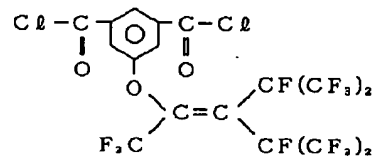
【0042】次に表面保護膜8が形成される。該保護膜8は、前述のポリベンゾオキサゾール系樹脂を多層配線構造の半導体装置の最上部の導体層上に、層間絶縁膜4の形成と同様に塗布し、ポリベンゾオキサゾールの樹脂膜とした後、所定部分に窓6Cを形成して作製される(工程(e))。この表面保護膜8によって導体層を外部からの水分、異物などから保護することができる。

【0043】なお、本発明の半導体装置においては、前述のポリベンゾオキサゾールの樹脂膜を半導体装置の層間絶縁又は表面保護のいずれかのみにも用いても半導体装置の層間絶縁及び表面保護の両者に用いてもよい。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例によって限定されるものではない。以下において使用した5-(パーフルオロネニルオキシ)イソフタル酸ジクロライドは、下記化27の化合物である。

【化27】



【0045】合成例1

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノピフエニル2.16g(0.01モル)、ピリジン1.74g(0.022モル)、ジメチルアセトアミド12.3gを入れ氷水浴で冷却した。3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノピフエニルが溶解したら、5-パーフルオロネニルオキシイソフタル酸ジクロライド6.49g(0.01モル)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後に、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

【0046】合成例2

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.66g(0.01モル)、ピリジン1.74g(0.022モル)、ジメチルア



15

セトアミド15.2gを入れ氷水浴で冷却した。2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)ヘキサフルオロプロパンが溶解したら、5-パーフルオロネニルオキシソフタル酸ジクロライド6.49g(0.01モル)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行いポリヒドロキシアミドを得た。

## 【0047】合成例3

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノピフエニル2.16g(0.01モル)、ピリジン1.74g(0.022モル)、ジメチルアセトアミド9.65gを入れ氷水浴で冷却した。3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノピフエニルが溶解したら、5-パーフルオロネニルオキシソフタル酸ジクロライド3.25g(0.005モル)とイソフタル酸ジクロライド1.02g(0.005モル)を少量ずつ添加する。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行い、ポリヒドロキシアミドを得た。

## 【0048】合成例4

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパン3.66g(0.01モル)、ピリジン1.74g(0.022モル)、ジメチルアセトアミド9.2gを入れ氷水浴中で冷却した。2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフエニル)ヘキサフルオロプロパンが溶解したら、5-パーフルオロネニルオキシソフタル酸ジクロライド0.65g(0.001モル)、イソフタル酸ジクロライド1.83g(0.009モル)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行いポリヒドロキシアミドを得た。

## 【0049】合成例5

かくはん装置、窒素導入管、球入り冷却管を備えた反応容器に、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノピフエニル2.16g(0.01モル)、ポリリン酸100gを入れ200℃に加熱する。5-パーフルオロネニルオキシソフタル酸6.12g(0.01モル)を加え、200℃で4時間反応させる。反応液を水中に注ぎポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、水、炭酸水素ナトリウムの希薄水溶液、水、メタノールで洗浄後乾燥し、ポリベンゾオキサゾールを得た。

## 【0050】合成例6

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、3, 3'-ビス(トリメチルシロキシ)-4, 4'-ビス(トリメチルシリルアミノ)-ピフエニル5.0

16

5g(0.01モル)、ジメチルアセトアミド17.3gを入れ氷水浴で冷却した。5-パーフルオロネニルオキシソフタル酸ジクロライド6.49g(0.01モル)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥を行いポリヒドロキシアミドを得た。

## 【0051】合成例7

かくはん装置、窒素導入管、乾燥管を備えた反応容器に、2, 2-ビス(4-(トリメチルシロキシ)-3(トリメチルシリルアミノ)ヘキサフルオロプロパン6.55g(0.01モル)、ジメチルアセトアミド19.5gを入れ氷水浴中で冷却した。5-パーフルオロネニルオキシソフタル酸ジクロライド6.49g(0.01モル)を少量ずつ加える。かくはんを5時間行つた後、反応溶液を多量のメタノール中に注ぎ、ポリマーを沈でんさせた。沈でんしたポリマーをろ別、メタノールで洗浄後、乾燥しポリヒドロキシアミドを得た。

## 【0052】合成例8

合成例1で示した5-パーフルオロネニルオキシソフタル酸ジクロライド6.49gの代わりに、イソフタル酸ジクロライド2.03g(0.01モル)を用いて合成例1と同様にポリヒドロキシアミドを得た。

## 【0053】合成例9

合成例7の5-パーフルオロネニルオキシソフタル酸ジクロライド6.49gの代わりに、イソフタル酸ジクロライド2.03g(0.01モル)を用いて合成例7と同様にポリヒドロキシアミドを得た。

## 【0054】実施例1~7及び比較例1~2

合成例1~9で得られたポリマーをそれぞれジメチルアセトアミドで濃度約20重量%になるように溶解した。

【0055】得られた溶液をそれぞれ図1の工程(a)においてシリコン酸化膜2と第1導体層3としてアルミニウムを用いたガラス板の半導体基板1上に回転数4000rpmでスピナー塗布した後、次いで熱風循環式オーブンにて130~140℃で30分熱処理を行い層間絶縁膜4を形成した。次に該絶縁膜4の所定部分のみを選択的に除去するため、該層4上にフェノールボラック樹脂系の感光性樹脂(ポジ型ホトレジスト、AZ-1350Jヘキスト社製)層5を回転数3000rpmのスピナー塗布して形成し、公知の写真食刻技術によって露光した後、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液系の現像液(NMD-3、東京応化工業株式会社製)でレジストを現像し、さらにこの溶液を食刻液に用いて25℃で2分エッチング処理し、前記絶縁膜4を選択的にエッチングし、窓6Bを明け、第1導体層3をこの部分で露出させた。しかるのち第1導体層3を腐食することなく感光樹脂層5のみを食刻するレジスト剥離液(アセトン)を用いて室温で2分間浸漬処理し、感光樹脂層5を完全に除去した。

【0056】次に層間絶縁層4を後熱処理として230℃で60分処理して完全に硬化した膜厚約3μmのポリベンゾオキサゾール系樹脂膜を得た。さらに公知の真空蒸着法、スパッタ法及び写真食刻技術を用いてアルミニウムの第2導体層7を形成し、第1導体層3との電気的接続を完全に行った。さらに得られた多層配線構造体上にポリアミド酸溶液を第2導体層7の上に回転数4000rpmでスピナー塗布し、層間絶縁膜層4を形成したと同じ方法で表面保護膜層8を形成し、半導体装置を作製した。なお、表面保護層8は、図1の工程(e)に示すような窓あけ(ポリベンゾオキサゾール系樹脂膜の選\*

\*択的エッチング)処理はしていないため、第2導体層7は露出していない。また、その後に半導体基板の封止(パッケージ)処理も行っていない。

#### 【0057】試験例1

実施例1～7及び比較例1で作製した半導体装置を試料として耐湿試験を行った。この試験は、試料を121℃、蒸気圧2気圧の状態で放置し、各々の試料について導体層であるアルミニウム配線層の腐食進行状況を時間を追って顕微鏡で観察して行った。その結果を表1に示す。

【表1】

表1 耐湿試験結果

実施例又は 比較例	時 間 (h r)						
	0	5	10	20	30	50	100
実施例1	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	A	A	B	B	C	D	E
比較例2	A	A	A	B	C	C	D

表1中、腐食進行状況の評価は次のようにした。

A：半導体装置内でアルミニウム配線の腐食がなかった。

B：腐食が約5～10%あった。

C：腐食が約30～50%あった。

D：半導体装置内全域で腐食がみられた。

E：アルミニウム配線層が溶解した。

#### 【0058】試験例2

合成例1～9で得られたポリマーをそれぞれジメチルア

セトアミドで濃度約20重量%になるように溶解し、得られた溶液をガラス板にスピナー塗布した後、150℃、200℃、250℃、300℃及び350℃で順次30分間づつ加熱し、ポリベンゾオキサゾールの皮膜を作成した。ついで、この皮膜をガラス他から剥離し、皮膜の両側に電極を蒸着して周波数1MHzで誘電率を測定した。合成例1～9に対応して得られた皮膜の誘電率を表2に示す。

【表2】

表2 誘電率測定結果

使用したポリマー	ポリベンゾオキサゾール皮膜の誘電率
合成例1 (実施例1で使用)	2.4
合成例2 (実施例2で使用)	2.3
合成例3 (実施例3で使用)	2.6
合成例4 (実施例4で使用)	2.9
合成例5 (実施例5で使用)	2.4
合成例6 (実施例6で使用)	2.4
合成例7 (実施例7で使用)	2.3
合成例8 (比較例1で使用)	3.4
合成例9 (比較例2で使用)	3.12

【0059】これらの結果から、実施例1～7における本発明の半導体装置は、比較例1～2の半導体装置と比較して優れた耐湿性を有することが示される。

【0060】

【発明の効果】請求項1又は請求項4における半導体装置は、耐湿性に優れ、低誘電率の層間絶縁膜又は表面保護膜を有する。請求項2又は請求項3における組成物は、耐湿性に優れ、低誘電率の半導体用層間絶縁膜又は表面保護膜を与える。

【図面の簡単な説明】

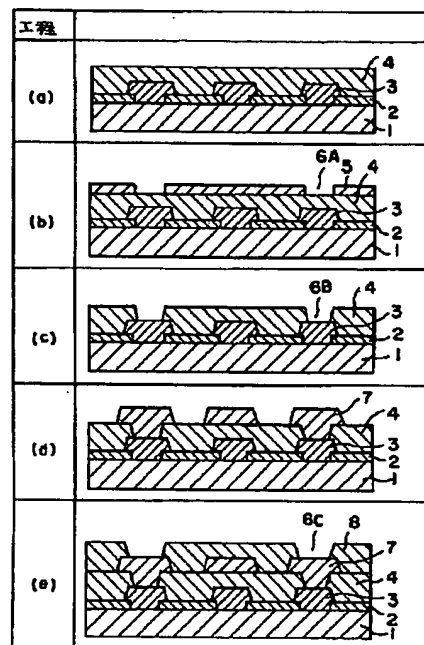
【図1】 多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

【符号の説明】

- |         |              |
|---------|--------------|
| 1…半導体基板 | 2…保護膜        |
| 3…第1導体層 | 4…層間絶縁膜層     |
| 5…感光樹脂層 | 6A, 6B, 6C…窓 |
| 7…第2導体層 | 8…表面保護膜層     |

10

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H01L 23/31

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**